

JAPANESE PATENT ABSTRACT (translation)

(11) Publication number: 53-32274

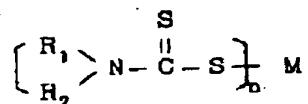
(43) Date of publication of application: 27.03.1978

---

(21) Application number: 51-106253      (71) Applicant: IDEMITSU KOSAN  
(22) Date of filing: 07.09.1976            (72) Inventor: KOZO TAKAHARA

FLAME-RETARDANT HYDRAULIC OIL COMPOSITION

A water-glycol type flame-retardant hydraulic oil composition includes 0.1wt% or more of a dithiocarbamate that is represented by the following general formula:



wherein R1 and R2 are unsubstituted or hydroxyl-substituted hydrocarbon groups having 1 to 12 carbon atoms and may be identical; M is a metal element selected from the group consisting of K, Na, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Ni, Cd, Ph, B1, Sb, Sa, Te, Zr and Mo; and n is an integer number that is equal to the valence of M.

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭53-32274

②Int. Cl<sup>2</sup>:  
C 10 M 3/32

識別記号

③日本分類  
54 B 47

庁内整理番号  
6865-46

④公開 昭和53年(1978)3月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全3頁)

⑤難燃性作動油組成物

⑥特 願 昭51-106253

⑦出 願 昭51(1976)9月7日

⑧發明者 高原孝三

市原市青葉台1丁目9番地6

⑨出願人 出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目1  
番1号

⑩代理人 弁理士 萩野平

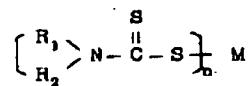
明細書

1. [発明の名称]

難燃性作動油組成物

2. [特許請求の範囲]

1. 一般式



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は場合により水酸基で置換されているC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の炭化水素基であつて、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は同一かまたはことなつていてもよく、Mは金属元素でK、Na、Ca、Ba、Zn、Fe、Cu、Ni、Co、Pb、Bi、Sb、Se、Te、ZrまたはMoであり、nは令標Mの原子価に相当する整数である)

で表わされるジオカルバミン酸塩を0.1重量%以上添加したことを特徴とするホーグリコール系難燃性作動油組成物。

3. [発明の詳細な説明]

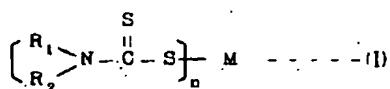
本発明は難燃性作動油に関する。更に詳しく述べ

れば、本発明は油圧装置における令属部品材料の確効寿命を延長することのできるホーグリコール系難燃性作動油に関する。

今日産業界における油圧作動の利用分野は拡大し、油圧機器用油はますます多様化している。したがつて、作動油にも用途に応じいろいろな特性が要求されている。たとえば、金属を加熱して、変形しやすい状態にして圧延したり、溶解して成形する設備機械の作動油としては、火災の危険防止の見地から燃えにくいという性能が、他の特性に優先して要求される。安全作業対策上および消防署の無い指導等により、市場では難燃性作動油(耐火性あるいは不燃性作動油ともいわれる。)の規格がたかまつている。市販されている難燃性作動油は、リン酸エステル系、エマルジョン系、ホーグリコール系の三つのタイプにわけられる。一般にリン酸エステル系作動油では、バッキンガム材の潤滑が限られるという問題がある。また、エマルジョン系作動油では、エマルジョンの破壊が生じやすいため乳化安定性に問題がある。一方、

水-グリコール系作動油は、鉛油系作動油に使用されるほとんどの油圧機器材料との適合性があり、貯蔵安定性も良好である。しかしながら、鉛油系作動油に比較して余剰の疲労寿命の点で著しく劣り、金属材料が早期に疲労し破壊するという欠点がある。P.KENNYとE.D.YARDEYは文献Wear, 20, 110(1972)で、鉛油系作動油のタイプ別の金属疲労寿命に関する実験データを発表している。この実験結果によれば、水-グリコール系作動油の金属疲労寿命は鉛油系のそれに比較して約 $\frac{1}{10}$ 程度である。

本発明は水-グリコール系作動油の金属疲労寿命が短いという前述欠点に着目してこの欠点を改良するために種々研究を重ねた結果、特定の添加剤の採用によって、この欠点を排除できることを見出し本発明を完成するに至つた。すなわち、本発明の目的は金属疲労寿命を延長することである水-グリコール系作動油組成物を提供することである。本発明によれば、上記の目的は、一般式(I)



で表わされるジチオカルバミン酸塩を、通常の水-グリコール系作動油に0.1重量%以上添加することによって達成される。

一般式(I)において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の炭化水素基で、互いに同一またはことなつてもよく、たとえばアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基あるいはベンジル基等があげられる。またこの炭化水素の任意の位置の水素が任意の数の水酸基で置換されていてもよい。Mは金属元素で、K、Na、Ca、Ba、Zn、Fe、Cu、Ni、Cd、Pb、Bi、Sb、Se、Te、ZrまたはMoである。nは整数で金属Mの原子価に相当する数である。このようなジチオカルバミン酸塩としては、たとえばジアルキル-ジチオカルバミン酸塩(K、Na、Ca、Ba、Zn、Fe、Cu、Ni、Cd、Pb、Bi、Sb、Se、Te、ZrまたはMo塩)、N-エチル-N-フェニル-ジチオカルバミン酸塩(Zn、

PoまたはPb塩)、ジベンジルジチオカルバミン酸塩、あるいはビス(ヒドロキシエチル)ジチオカルバミン酸塩やビス(ヒドロキシプロピル)ジチオカルバミン酸塩、ビス(ヒドロキシブチル)ジチオカルバミン酸塩、ビス(ヒドロキシヘキシル)ジチオカルバミン酸塩等があげられる。上記ジチオカルバミン酸塩は水-グリコール系作動油にその0.1重量%以上添加すればよく、添加量が多いほど有効である。しかしながら添加量が大きくなるにつれて基油中に完全に溶解していることが困難になつてくるため、ジチオカルバミン酸塩の極端によるが1重量%以上添加するとときは溶解助剤を併用することが好しい。溶解助剤としては当該技術分野における通常の乳化剤を使用することがで、たとえばポリオキシエチレンアルキルアミン(P.O.E.、ステアリルアミン、P.O.E.オレイルアミン、P.O.E.ラウリルアミンなど)。P.O.E.はポリオキシエチレンを意味する)、ジエチレングリコールアルキルエーテル(D.E.G.モノメチルエーテル、D.E.G.モノエチ

ルエーテル、D.E.G.ジエチルエーテル、D.E.G.モノブチルエーテル、D.E.G.ジブチルエーテルなど。D.E.G.はジエチレングリコールを意味する)あるいはアミノアルコール(1-アミノ-2-プロパンオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-ブロバンジオール)等があげられる。これらの溶解助剤は1種または2種以上の混合物としてジチオカルバミン酸塩に対してその半量(重量比)以上を添加することが望ましい。本発明において使用する水-グリコール系作動油としては例えば特開昭51-19280号公報、米国特許第2947699号明細書などに開示されているものが使用できる。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例

##### (1) 試料の調製

本発明に係る水-グリコール系作動油(以下本発明品といふ)は下記の比較油に本発明の必須成分であるジチオカルバミン酸塩および必要に応

じ第Ⅲ解説を添加して調製した。その处方を第1表に示す。比動油は出光興産(株)製、市販水-グリコール系難燃性作動油「ダフニーフアイヤーブルーフ200G」(商品名)を用いた。

## (2) 金属疲労寿命の評価方法

金属の疲労寿命の判定装置は、ペアリングがころがり接触しながら疲労に至ることをシミュレートするために、石油製品耐衝撃試験方法(JIS-K-2519)の装置を一部改造し、上部軸に取付けた球の回転によつて、下部の三球が回転できるようにしたもの用いた。この三球は自転しながら公転し、疲労すると振動が強しくなり、音が大きくなると同時に、ねじれ角が急激に増大する。このときを疲労寿命とし、この状態に至るまでに要する試験時間で評価した。試験条件は荷重 $10\text{ kg/cm}^2$ 、回転数 $70\text{ rpm}$ 、油膜(試験開始時の油膜) $20\text{ }\mu$ で行なつた。

### (3) 金属疲労寿命の試験結果

第1表に本新明品(試料番2~20)と比較品(試料番21)の金属疲労寿命の試験結果を示す。

特開昭53-32274(3)

試料石1～7はジアシル・ジチオカルバミン酸アントニチモンについて、その添加量と金属性疲労寿命との関係をみたもので、0.1重量%以上の添加しなければ疲労寿命延長の効果は得られないことがわかる。本発明によるカルバミン酸塩の添加効果は添加量と共に増大するけれども、添加量の上限はカルバミン酸塩の溶解性と原料コストの面から制約をうけるので5重量%以下とするのが好ましい。試料石7～20は、ジチオカルバミン酸塩の添加量を1.0重量%とし、ジチオカルバミン酸塩の金属・炭化水素基の相違および解離助剤を添加した場合における、カルバミン酸塩の添加量と金属性疲労寿命との関係を検討したもので、いずれも比較品にくらべて金属疲労寿命が著しく延長されていることがわかる。ことに、解離助剤を用いることによつて試料石17、19および20でわかるところ、金属疲労寿命が極めて著しく延長される。

第 1 章

試料名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	比 較 品
水-グリコール系難燃性 作動油																						
ダフーフアイアブルーフ 200G	9995	9990	9985	9980	9970	9950	9940	9930	9920	9910	9900	9900	9900	9900	9900	9900	9900	9900	9900	9900	9900	100
ジアミル・ジチオカルバミン酸・アンチモン	005	010	015	020	030	050	10															10
ジメチル・ ・ナトリウム											10											
ジメチル・ カリウム												10										
ジメチル・ 鉛													10									
ジエチル・ ・													10									
ジプロピル・ ・														10								10
ジブチル・ ・														1.0								
ジアミル・ ・														1.0								
ジヘキシル・ ・														1.0								
N-エチル-N-フェニル・ ・															1.0							
ジベンジル・ ・																1.0						
ビス(ヒドロキシエチル)・ ・																	1.0					
ポリオキシエチレンラクリルアミン																					1.0	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル																					1.0	
1-アミノ-2-プロパンオール																						1.0
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
合 計 労 務 率 ( 分 )	.87	529	572	413	451	496	608	435	327	390	400	410	450	480	500	471	610	444	633	670	74	